

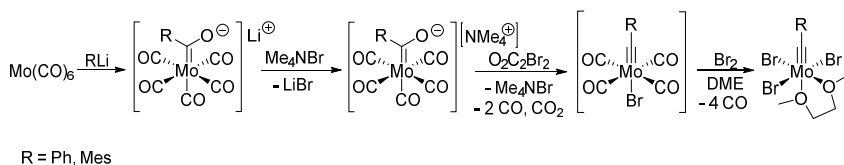
2 Diskussion und Ergebnisse

2.1 Molybdän(2,4,6-triisopropyl)benzylidin-Komplex

Um eine mögliche Abschirmung des Metallzentrums im Molybdänalkylidin-Komplex durch sterisch anspruchsvolle Gruppen am Benzylidin zu studieren, sollte zunächst über die „Low-Oxidation-State“-Route ein Triisopropylbenzylidin-Komplex des Molybdäns hergestellt werden. Daher wird im folgenden Abschnitt die Synthese des Komplexes vorgestellt, die eine Abwandlung zur bekannten Route beinhaltet. Im Anschluss daran wird die Aktivität des Triisopropylbenzylidin-Komplexes diskutiert.

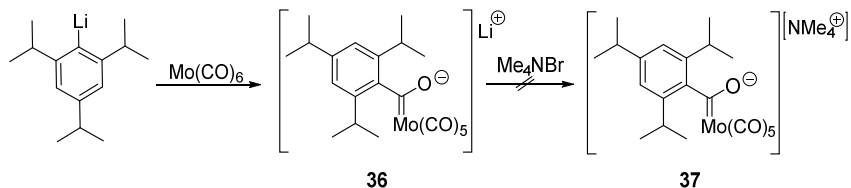
2.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Synthese von Molybdänalkylidin-Komplexen kann erfahrungsgemäß zuverlässig nach der in Schema 25 dargestellten „Low-Oxidation-State“-Route erfolgen.^[6,26] Angelehnt an die von E. O. FISCHER und A. MAASBÖL entwickelte Methode verläuft die Synthese im ersten Schritt über einen Pentacarbonylmethylacyl-Komplex.^[61] Hierfür wird Mo(CO)_6 mit einer Organolithiumverbindung umgesetzt, wobei der organische Rest nukleophil am Kohlenstoffatom eines Carbonylliganden angreift. Um den Acyl-Komplex zu stabilisieren wird das Lithium- gegen ein Tetramethylammoniumkation ausgetauscht. Der Acyl-Komplex kann für die Reste Phenyl und Mesityl generell in guten Ausbeuten isoliert werden.



Schema 25: Allgemeine Syntheseroute von Tribromoalkylidin-Komplexen.

Die Synthese des 2,4,6-Triisopropylbenzylidin-Komplexes sollte ebenfalls mit Hilfe der dargestellten Route möglich sein. Daher wurde zunächst in Diethylether 2,4,6-Triisopropylphenyllithium aus 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol und zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) erzeugt. Das Reaktionsgemisch wurde direkt zu einer Suspension aus Mo(CO)_6 in Diethylether gegeben (Schema 26). Zur Stabilisierung des Acyl-Komplexes **36** wurde dieser mit einer wässrigen Lösung von NMe_4Br versetzt. Entgegen der Erwartung konnte der Acyl-Komplex **37** als Ammoniumsalz jedoch nicht in zufriedenstellender Ausbeute isoliert werden.



Schema 26: Synthese des Acyl-Komplexes.

Da der Benzolring am Acylliganden sterisch anspruchsvolle Isopropylgruppen trägt, wurde vermutet, dass der Acyl-Komplex bereits als Lithiumsalz stabil sein könnte. Daher wurde die Isolierung des Komplexes **36** als Ausgangsverbindung für weitere Synthesen angestrebt. Da weiterhin bei der Erzeugung des Lithiumorganyls einige störende Nebenprodukte anfallen können, empfiehlt es sich, eine Aufarbeitung des 2,4,6-Triisopropylphenyllithiums vor der Weiterverwendung durchzuführen.^[62] Nach der Reaktion von 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol mit *t*-BuLi in Diethylether wurde daher das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand lange im Hochvakuum getrocknet. Der weiße Feststoff wurde anschließend mit Pentan extrahiert und das Produkt mit einer Ausbeute von 68% erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum des Feststoffs sind die charakteristischen Signale der 2,4,6-Triisopropylphenylgruppe deutlich zu erkennen.

Das lithiierte 2,4,6-Triisopropylbenzol wurde im nächsten Schritt bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Suspension aus Mo(CO)_6 in Diethylether gegeben und das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Pentan gewaschen, wodurch ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 62% erhalten wurde. Die Existenz des Acyl-Komplexes **36** wurde zunächst über NMR-spektroskopische Messungen aufgeklärt. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die charakteristischen Septetts der Isopropylgruppen bei $\delta = 3.13$ und 2.81 ppm detektiert und die Resonanz der CH-Protonen am Sechsring erscheint bei $\delta = 6.94$ ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwar die Signale des 2,4,6-Triisopropylphenylrestes erhalten, die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffe konnten jedoch trotz hoher Konzentration des Komplexes in der vermessenen Lösung nicht aufgelöst werden. Durch Kühlen einer gesättigten Pentanlösung auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ wurden weiterhin Einkristalle erhalten, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Die resultierende Molekülstruktur ist in Abbildung 4 dargestellt.

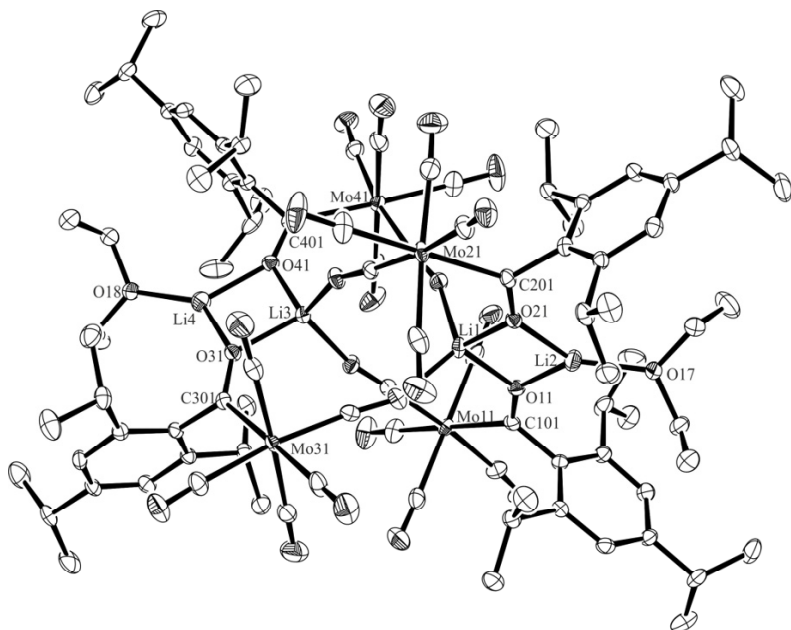
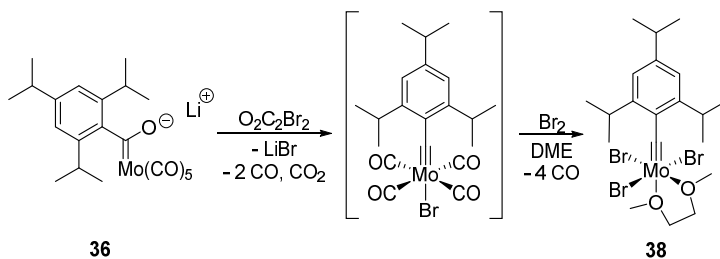


Abbildung 4: Darstellung der Molekülstruktur von [(**36**) \cdot 4Et₂O] ohne Wasserstoffatome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mo11-C101 2.245(2), Mo21-C201 2.231(2), Mo31-C301 2.236(2), Mo41-C401 2.238(2), O11-Li1 1.921(4), O11-Li2 1.935(5), O21-Li1 1.916(4), O21-Li2 1.929(4), O31-Li3 1.901(4), O31-Li4 1.942(4), O41-Li3 1.926(4), O41-Li4 1.935(5), O17-Li2 1.904(4), O18-Li2 1.894(5); Li1-O11-Li2 89.79(18), Li1-O21-Li2 90.15(19), Li3-O31-Li4 89.78(19), Li3-O41-Li4 89.24(19), O11-Li1-O21 90.42(18), O11-Li2-O21 89.61(19), O31-Li3-O41 91.22(18), O31-Li4-O31 89.70(19).

Der Acyl-Komplex **36** kristallisiert als Tetramer mit zwei Diethylether-Molekülen in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Sauerstoffatome der Acylliganden stabilisieren jeweils zwei Lithiumkationen. An die außen liegenden Lithiumkationen koordiniert zusätzlich jeweils ein Diethylether-Molekül, während die innen liegenden Kationen durch Sauerstoffatome der CO-Liganden stabilisiert werden. Die Bindungslängen zwischen Molybdän und den Acylliganden betragen 2.245(2), 2.231(2), 2.236(2) und 2.238(2) Å und sind somit länger als die Bindungen zu den Carbonylliganden. Dies ist auf den weniger stark ausgeprägten π -Akzeptorcharakter der Acylliganden zurückzuführen. Die Bindungslängen vom Molybdän zu den übrigen CO-Liganden sind vergleichbar mit denen im freien Mo(CO)₆, bei dem die Abstände etwa 2.06 Å betragen.^[2] Die Abstände der Carbonyl-Sauerstoffatome zu den Lithiumkationen liegen im Bereich von 1.901(4) bis 1.942(4) Å und sind damit etwas länger als die Abstände der Ether-Sauerstoffatome zu den Lithiumkationen. Die Lithiumkati-

onen bilden mit den Sauerstoffatomen der Acylliganden annähernd Quadrate mit gleichen Seitenlängen und rechten Winkeln.

Wie schon im einleitenden Teil aufgeführt, können die Pentacarbonylmethylacyl-Komplexe als Ausgangsverbindung für Tribromoalkylidin-Komplexe dienen. Aus diesem Grund wurde der Acyl-Komplex **36** bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in DCM mit einem leichten Überschuss an Oxalylbromid umgesetzt (Schema 27). Das anfallende Lithiumbromid wurde bei tiefen Temperaturen durch Filtration über eine Fritte mit Celite entfernt. Nach der Zugabe von DME und Brom wurde das Reaktionsgemisch weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Tribromo-Komplex **38** wurde als grünbrauner, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 75% erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die charakteristischen Septetts der Isopropylgruppen bei $\delta = 4.76$ und 2.98 ppm und sind somit weiter tieffeldverschoben im Vergleich zum Acyl-Komplex **36**. Die breiten Singulets im Bereich von $\delta = 4.02\text{--}3.86$ ppm können dem DME-Liganden zugeordnet werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist ein gut erkennbares Signal bei $\delta = 339.8$ ppm auf, das kennzeichnend für das Alkylidin-Kohlenstoffatom am Molybdän ist.^[6,58] Die hohe Tieffeldverschiebung zeigt, wie entschirmt dieses Kohlenstoffatom ist.

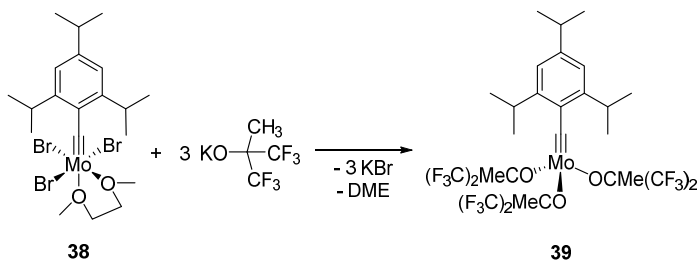


Schema 27: Synthese des Tribromo-2,4,6-triisopropylbenzylidin-Komplexes **38**.

2.1.2 Darstellung des Tris(hexafluoro-*tert*-butoxy)-Komplexes

Wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, handelt es sich bei Tribromoalkylidin-Komplexen um hervorragende Ausgangsverbindungen für Katalysatoren der Alkinmetathese. Da sich in der Vergangenheit Hexafluoro-*tert*-butoxide als besonders geeignete Liganden bewährt haben, sollten sie auch auf das System mit dem sterisch anspruchsvollen Alkylidinliganden angewendet werden.^[22,27,31,58] Hierfür wurde der Tribromo-Komplex **38** mit drei Äquivalenten $\text{KOCMe}(\text{CF}_3)_2$ in THF bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 28). Schon nach kurzer Zeit erfuhr das Reaktionsgemisch eine Farbänderung von braun zu violett. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt als braunes Öl erhalten. Es wurde anschließend zur Aufreinigung bei $-82\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Pentan auskristallisiert.

Insgesamt wurde nach dreimaligem Umkristallisieren ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 33% erhalten.



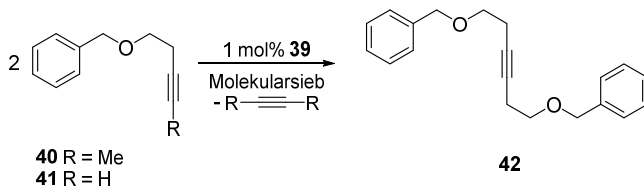
Schema 28: Synthese des 2,4,6-Triisopropylbenzylidin-Komplexes **39** mit Alkoxidliganden.

Die Substitution der Liganden zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum durch das Verschwinden der DME-Signale und die Entstehung der Resonanz der *tert*-Butoxygruppe bei $\delta = 1.86$ ppm. Die Verschiebungen der CH-Protonen der Isopropylgruppen betragen $\delta = 3.86$ und 2.87 ppm. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **38** sind sie damit genau wie die Resonanzen der Methylgruppen am Benzolring leicht ins hohe Feld verschoben. Der Einfluss der schwach elektronendonierenden Alkoxidliganden zeigt sich auch in der Verschiebung des Signals des Alkylidin-Kohlenstoffatoms von $\delta = 339.8$ ppm im Tribromo-Komplex **38** zu $\delta = 320.2$ ppm im Komplex **39**. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei $\delta = -78.2$ ppm detektiert, was darauf schließen lässt, dass der Komplex in Lösung C_{3v} -Symmetrie besitzt.

2.1.3 Studien zu Aktivität und Stabilität

Um die katalytische Aktivität und Stabilität des Triisopropylbenzylidin-Katalysators **39** einzugrenzen und mit bekannten Katalysatorsystemen vergleichen zu können, wurden zunächst einige Standardsubstrate der Alkinmetathese unter Schutzgasatmosphäre getestet. Wie in der Einleitung beschrieben eignen sich zu diesem Zweck vor allem Homodimerisierungen, bei denen nur ein Produkt selektiv gebildet wird. Zunächst wurde der 3-Pentinylother **40** mit einer internen Dreifachbindung getestet, bei dem 2-Butin ($R = H$) als Nebenprodukt gebildet wird (Schema 29). Dieses wird durch Molekularsieb der Größe 5 \AA aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Das Substrat **40** wurde mit Molekularsieb in Toluol vorgelegt und mit 1 mol% des Katalysators **39** versetzt. Um den Umsatz des Eduktes am Katalysator gaschromatographisch zu verfolgen, wurden vor Katalysatorzugabe und in bestimmten Zeitabständen während der Katalyse Proben entnommen. Das sich daraus ergebene Umsatz-



Schema 29: Metathese von **40** (R = Me, 0.5 mmol Substrat, 2.5 mL Toluol, 500 mg Molekularsieb 5 Å) bzw. **41** (R = H, 0.25 mmol Substrat, 12 mL Toluol, 250 mg Molekularsieb 5 Å), mit 1 mol% **39**.

Zeit-Diagramm des Substrats ist in Abbildung 5 dargestellt. Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass der Umsatz des Substrats nicht gleichzusetzen ist mit der Zunahme des Produkts. Mit Hilfe des Umsatzes des Substrats kann jedoch die Aktivität des Katalysators näherungsweise eingegrenzt werden. Um genaue Aussagen über tatsächlich gebildete Produktmengen treffen zu können, muss die isolierte Ausbeute bestimmt werden.

Wie in Abbildung 5 dargestellt konnte für den Komplex **39** trotz des sterisch anspruchsvollen Benzylidinliganden eine schnelle Initiierung beobachtet werden. Schon nach zwei Minuten waren 90% des Substrats **40** umgesetzt und nach etwa zehn Minuten wurde keine weitere Abnahme der Eduktkonzentration mehr detektiert. Im Vergleich zu dem im Arbeitskreis TAMM etablierten und hoch aktiven Katalysator $[\text{MesC}\equiv\text{Mo}\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_3]$ **33** ergibt somit eine leicht verminderte Aktivität gegenüber dem internen Alkin **40**. Die isolierte Ausbeute beträgt 84% und ist damit niedriger als die des Katalysators **33**, für den eine isolierte Ausbeute von 99% erreicht werden kann.^[58]

Als nächstes sollte überprüft werden, ob **39** auch für die Metathese terminaler Alkine geeignet ist. Daher wurde als Modellsubstrat das entsprechende terminale Alkin, der 3-Butinylether **41**, in der Metathese getestet (Schema 29). Die Abnahme der Substratkonzentration in Abhängigkeit der Zeit wurde analog zum vorherigen Versuch gaschromatographisch untersucht. Bei der Metathese terminaler Alkine muss zusätzlich darauf geachtet werden, dass das Substrat in höherer Verdünnung vorliegt, um die Polymerisation zu verhindern.^[58]

Wie Abbildung 5 zu entnehmen ist, ergibt sich für das terminale Alkin **41** eine ähnlich schnelle Initiierungsrate wie beim internen Alkin **40**. Schon nach einer Minute wurde ein großer Teil des Substrats umgesetzt und nach drei Minuten konnte keine Änderung der Substratmenge mehr beobachtet werden. Auch nach zwei Stunden blieben noch 8% der anfänglich eingesetzten Eduktmenge im Reaktionsgemisch zurück.

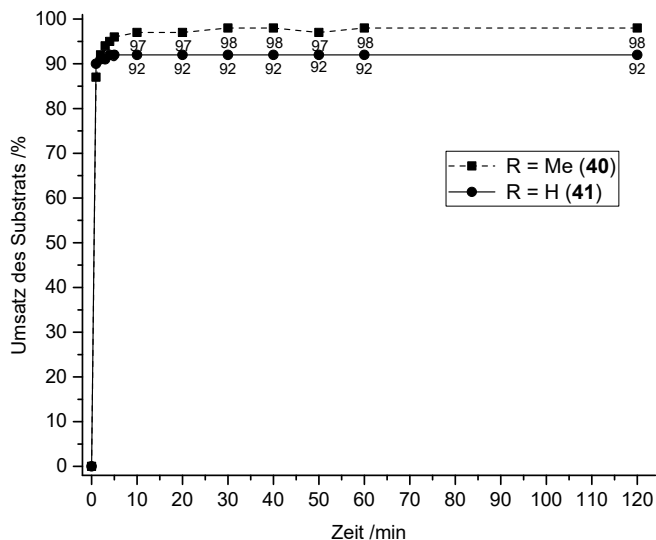
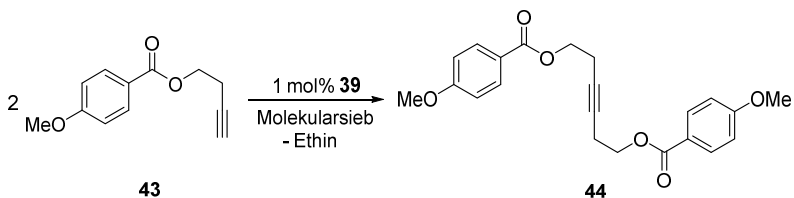


Abbildung 5: Umsatz-Zeit-Diagramme für die Metathesen von **40** (R = Me, schwarz) bzw. **41** (R = H, rot) mit Katalysator **39** (1 mol%) bei Raumtemperatur und Anwesenheit von Molekularsieb 5 Å.

Um ein weiteres terminales Alkin testen zu können, wurde der *para*-Methoxy-substituierte Alkynylester **43** hergestellt. Die Synthese gelang in guten Ausbeuten (87%) durch Veresterung des entsprechenden Säurechlorids mit 3-Butinol vermittelt durch DMAP (*N,N*-Dimethylaminopyridin) und Pyridin. Die Identität wurde durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen und die Reinheit mittels Elementaranalyse und Gaschromatographie belegt. Unter Verwendung der oben beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde das Modellsubstrat **43** zum Homodimer **44** umgesetzt (Schema 30). Hierbei wurde eine Ausbeute von 79% erhalten, die ebenfalls unterhalb der des Mesitylidin-Katalysators **33** liegt.



Schema 30: Metathese von **43**, Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol Substrat, 1 mol% **39**, 24 mL Toluol, 500 mg Molekularsieb (5 Å).

Nachdem die Aktivität des Katalysators an bekannten Modellreaktionen eingegrenzt wurde, sollte die Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit überprüft werden. Dazu wurde das Substrat **43** mit Molekularsieb in Toluol vorgelegt und mit 1 mol% des Katalysators **39** versetzt, der zuvor für zehn Minuten an Luft gelagert wurde. Während der Exposition an Luft konnte beobachtet werden, dass sich die Farbe des Katalysators von gelb zu braun änderte. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte das Dimerisierungsprodukt **44** nicht isoliert werden. Der Versuch wurde erneut mit erhöhter Katalysatorladung (2 mol%) durchgeführt, wobei wieder nur das Edukt zurückgewonnen wurde. Entgegen der Erwartung erfährt der Katalysator also keinerlei Stabilisierung durch die Isopropylgruppen am Benzylidinliganden. Es wurde sogar eine verminderte Luftstabilität im Vergleich zum Mesitylidin-Katalysator **33** festgestellt. Es wird vermutet, dass sich die Isopropylgruppen in einer Weise zum Metallzentrum anordnen, in der die Wasserstoffatome zum Molybdän ausgerichtet sind und die Methylgruppen von diesem wegzeigen. Somit wäre das Metallzentrum nicht stärker abgeschirmt als im Mesitylidin-Komplex. Möglicherweise könnte sogar eine CH-Aktivierung eines Isopropylrestes durch die $\text{Mo}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zu der verminderten Stabilität führen. Für diese Annahme konnten jedoch bis jetzt keine experimentellen Belege gefunden werden.

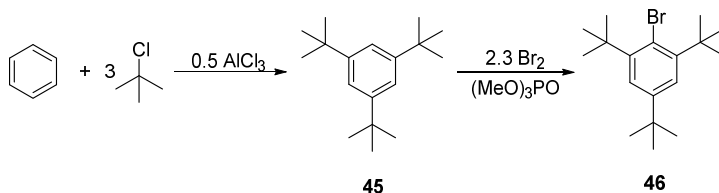
2.2 Molybdän(2,4,6-tri-*tert*-butyl)benzylidin-Komplex

Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, war das Ziel dieser Arbeit die Modifikation des Arylrests an der $\text{Mo}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, um stabilere Alkylidine zu erzeugen. Da der sterische Anspruch der Isopropylgruppen am Benzylidin wahrscheinlich nicht ausreicht, sollte er weiter erhöht werden. Die logische Schlussfolgerung war daher die Herstellung eines Tri-*tert*-butylbenzylidin-Komplexes. Daher werden im folgenden Abschnitt die Synthesen im Zusammenhang mit dem Tri-*tert*-butylphenylrest dargestellt.

2.2.1 Synthese von 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol

Die „Low-Oxidation-State“-Route sollte analog zu bereits bekannten Synthesen von Tribrombenzylidin-Komplexen auch für den Tri-*tert*-butylbenzylidinrest entwickelt werden. Als Ausgangsstoff für das Lithiumorganyl wird typischerweise das jeweilige Halogenid eingesetzt, an dem ein Brom-Lithium-Austausch durchgeführt wird. Im Fall des 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzols **46** handelt es sich um eine sehr teure Ausgangsverbindung. Erfahrungsgemäß werden für die Entwicklung einer Synthese mehrere Gramm der halogenierten Verbindung benötigt. Aus diesem Grund wurde es ausgehend von kostengünstigen Ausgangsmaterialien hergestellt.

Zunächst wurde wie in Schema 31 dargestellt Benzol in einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung mit *tert*-Butylchlorid und AlCl_3 nach einer Vorschrift von D. C. NECKERS dreifach alkyliert.^[63] Die Ausgangsstoffe wurden bei tiefen Temperaturen zusammengegeben und einige Stunden gerührt. Nach Quenchen der Reaktion mit Eis wurde die organische Phase abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei dem isolierten Feststoff um das reine, substituierte Benzol handelt.



Schema 31: Synthese des 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzols **46**.

Im nächsten Schritt erfolgte die Bromierung ähnlich zu der Vorschrift von R. KNORR.^[64] Hierfür wurde 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol **45** in Trimethylphosphat vorgelegt und mit 2.3 Äquivalenten Brom versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Rückstand aus Ethanol auskristallisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum des weißen Feststoffs weist drei Singulets bei $\delta = 7.43$, 1.61 und 1.34 ppm auf, wobei die letzten beiden Signale den Protonen der *tert*-Butylgruppen in *ortho*- bzw. *para*-Position entsprechen. Das am stärksten ins Tieffeld verschobene Signal gehört zu den CH-Protonen am Sechsring.

2.2.2 Synthese des Tribromo-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzylidin-Komplexes

Nachdem 1-Brom-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzol **46** in ausreichender Menge hergestellt wurde, konnte die Synthese des Acyl-Komplexes angestrebt werden. Für den Triisopropylphenylrest wurde in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, dass eine Stabilisierung des Acyl-Komplexes durch NMe_4^+ nicht notwendig ist, sondern sich sogar negativ auf die Ausbeute auswirkt. Daher wurde der Ansatz des Triisopropylphenylrestes auch für diesen Rest verfolgt und somit zunächst die Isolierung von 2,4,6-Tri-*tert*-butyllithium **47** nach der Vorschrift von K. LAMMERTSMA angestrebt.^[65] Das Halogenid **46** wurde hierfür in Diethylether vorgelegt und bei 0 °C mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi versetzt (Schema 32). Nach drei Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Feststoffes zeigt, dass sich neben der Hauptkomponente noch eine zweite Spezies im Produktgemisch befindet. Im ^1H -NMR-Spektrum werden

Im ^1H -NMR-Spektrum wird neben drei Singulets, deren Intensitätsverhältnisse einem 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylrest zugeordnet werden können, ein weiterer Signalsatz bestehend aus zwei Resonanzen erhalten. Die zum 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylrest gehörenden Signale werden bei Verschiebungen von $\delta = 7.25$, 1.32 und 1.29 ppm detektiert und sind somit im Vergleich zur Ausgangsverbindung **47** leicht verschoben. Die Verschiebungen des zweiten Signalsatzes betragen $\delta = 7.18$ und 1.38 ppm und diese beiden Singulets weisen ein Intensitätsverhältnis von 1:9 auf. Mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums kann leider keine nähere Aussage über die genaue Struktur der Verbindung gemacht werden, da die für den Acyl-Komplex **48** erwarteten Signale nicht beobachtet werden. Um die Struktur des Reaktionsprodukts aufzuklären, sollte der Feststoff aus einem Pentan-DCM-Gemisch bei -35°C auskristallisiert werden. Nach mehreren Tagen wurden hierbei hellbraune Einkristalle erhalten, die geeignet für eine röntgenographische Untersuchung waren. Es stellte sich heraus, dass es sich bei der auskristallisierten Substanz um eine bereits charakterisierte Verbindung handelt, den η^6 -Komplex **49** (Abbildung 6).^[66,67] Der Komplex wurde erstmal 1992 von N. I. KIRILLOVA et al. beschrieben und nur noch ein weiteres Mal in der Literatur im Zusammenhang mit Photoelektronenspektroskopie erwähnt. Er lässt sich darüber hinaus gut mit dem zweiten, aus zwei Singulets bestehenden Signalsatz im ^1H -NMR-Spektrum vereinigen.

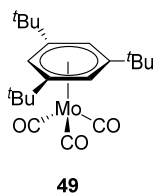


Abbildung 6: η^6 -Komplex aus der Umsetzung von **47** mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Im Folgenden sollte versucht werden, die Entstehung des unerwünschten Produkts zu verhindern bzw. letzteres aus dem Produktgemisch vollständig zu entfernen. Zunächst wurde daher überprüft, ob eine Stabilisierung des Acyl-Komplexes **48** durch ein NMe_4^+ -Kation nach der bewährten Methode möglich ist. Der nach dem Kationenaustausch isolierte Feststoff wurde jedoch mittels NMR-Spektroskopie als Zersetzungsprodukt identifiziert. Es werden keine charakteristischen Resonanzen des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylrests mehr beobachtet. Es wurde außerdem versucht, **47** *in situ* einzusetzen, was jedoch auch nicht zu einer Änderung der Produktzusammensetzung führte. Alle Versuche, den η^6 -Komplex **49** durch Extraktion, Ausfällen oder Kristallisation vom restlichen Produkt abzutrennen, stellten sich als unwirksam heraus. Die Bildung von **49** scheint gegenüber anderen Reaktionen bevorzugt zu sein, was wahrscheinlich auf die sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist,

die in der Verbindung **49** nur eine geringe Abstoßung zu anderen Resten erfahren. **49** ist darüber hinaus auch entropisch gesehen bevorzugt, da drei Carbonyle bei der Reaktion frei werden. Isostrukturelle Komplexe wurden auch von den Metallen Wolfram oder Chrom in der Literatur beschrieben.^[66,68]

Obwohl die Existenz des Acyl-Komplexes mit einer 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyleinheit nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, wurde das Produkt aus der Umsetzung von **47** mit Mo(CO)₆ weiter verwendet. Der Feststoff wurde in DCM vorgelegt und bei –80 °C mit Oxalylbromid versetzt. Die entstandene Suspension wurde bei tiefen Temperaturen filtriert, wobei eine große Menge Feststoff auf der Fritte zurückblieb. Nach Zugabe von DME und Brom zur gefilterten Lösung wurde diese einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein dunkelgrüner Feststoff erhalten, dessen Struktur über NMR-spektroskopische Messungen aufgeklärt werden sollte. Es wurden jedoch im ¹H-NMR-Spektrum lediglich zwei Singulets bei $\delta = 3.78$ und 3.63 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1.5 detektiert. Kristallisationsansätze mit verschiedenen Lösungsmitteln und unterschiedlichen Methoden führten nicht zu messbaren Kristallen. Da die Synthese des Tribromo-2,4,6-tri-*tert*-butylbenzylidin-Komplexes nicht erfolgreich war, kann angenommen werden, dass der Acyl-Komplex **48** nicht gebildet wurde bzw. sehr instabil ist.

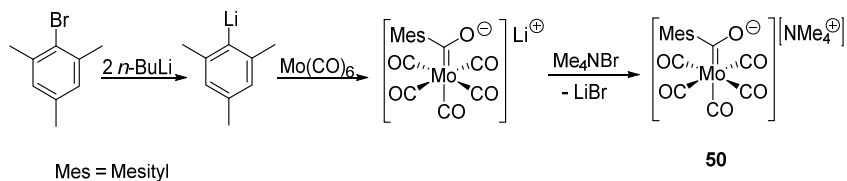
2.3 Molybdän(2,4,6-trimethyl)benzylidin-Komplex

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die Variation des Arylrests an der Mo≡C-Dreifachbindung nicht zu den erwarteten Ergebnissen führt. Im Falle des 2,4,6-Triisopropylbenzylidins ergab sich keine gesteigerte Luftstabilität und für 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzylidin stellte sich die Synthese der Ausgangsverbindungen als überaus schwierig heraus. Aus diesem Grund sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Modifikation der Liganden am bereits bekannten 2,4,6-Trimethylbenzylidin-System (Mesitylidin-System) vorgenommen werden. Der Mesitylidinligand hat sich wie in Abschnitt 1.3.4 beschrieben in der Vergangenheit als geeignete Einheit bei der Synthese aktiver Katalysatoren bewährt. Für die Herstellung neuer Katalysatorsysteme mussten zunächst die Ausgangsverbindungen über bekannte Syntheserouten dargestellt werden. Ausgehend vom Tribromomesitylidin-Komplex konnten anschließend entsprechende Liganden an den Komplex angebaut werden. Die Synthese von zwei neuen Mesitylidin-Komplexen und katalytische Studien zu einem Komplex werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

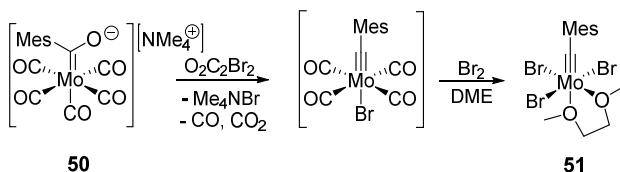
Die Synthese von Mesitylidin-Komplexen über die „Low-Oxidation-State“-Route wurde bereits eingehend studiert und optimiert, weswegen für die Ausgangsverbin-

dungen die veröffentlichten Routen verwendet wurden.^[58] Mesityllithium wurde *in situ* in Diethylether aus Bromomesitylen und zwei Äquivalenten *n*-BuLi erzeugt und zu einer Suspension aus Mo(CO)₆ in Diethylether gegeben (Schema 34). Anschließend wurde mit NMe₄Br in wässriger Lösung ein Kationenaustausch vorgenommen. Der hellgelbe Acyl-Komplex **50** wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.



Schema 34: Bekannte Syntheseroute des Acyl-Komplexes **50**.

Im nächsten Schritt wurde die Dreifachbindung zum Molybdän mit Hilfe von Oxa-lylbromid bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ erzeugt (Schema 35). Das ausgefallene NMe₄Br wurde bei tiefen Temperaturen durch Filtration entfernt und das Filtrat mit DME und Brom versetzt. Nach der Aufarbeitung wurde der orangerote Tribromomesitylidin-Komplex **51** mit einer Ausbeute von 60% erhalten. Die Charakterisierung des Produkts erfolgte über NMR-spektroskopische Messungen.

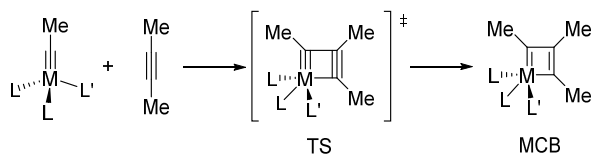


Schema 35: Darstellung des Tribromomesitylidin-Komplexes **51**.

2.3.2 Theoretische Berechnungen zur katalytischen Aktivität von Alkylidin Komplexen

Wie im einleitenden Teil beschrieben, wurden von M. TAMM et al. in der Vergangenheit theoretische Berechnungen zur katalytischen Aktivität verschiedener Alkylidin-Komplexe vorgenommen.^[31,69] Hierbei wurden Einflüsse unterschiedlicher Alkoxid- und Iminatoliganden auf die Metatheseaktivität vom vereinfachten [MeC≡ML₂L']-Katalysator (M = W, Mo) auf 3-Butin untersucht. Auf der Grundlage des KATZ-Mechanismus, der eine [2+2]-Cycloaddition und Reversion beinhaltet, wurden alle relevanten stationären Punkte der Katalyse charakterisiert. Hierzu gehören die alleinstehenden Ausgangsstoffe, der Übergangszustand (TS) und der Metallacyclobutadien-Komplex (MCB) (Schema 36). Mit Methoden der statistischen Thermodyna-

mik, die im Gaussian03-Programmpaket integriert sind, wurden die enthalpischen und entropischen Beiträge berechnet.



Schema 36: Modellreaktion von 2-Butin mit dem vereinfachten Katalysator zum Metallacyclobutadien über den Übergangszustand (TS).

Die Bildung des Metallacyclobutadiens stellt in der Metathese den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, weswegen die berechneten Energien für die Beurteilung der katalytischen Aktivität herangezogen werden können. Es wurden sowohl Komplexe des SCHROCK-Typs wie $[\text{MeC}\equiv\text{M}\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_3]$ berechnet, die ausschließlich Alkoxidliganden besitzen, als auch Katalysatoren mit der „Push-Pull“-Kombination nach der Designstrategie von M. TAMM. Ein vollständiger Katalysezyklus beinhaltet weiterhin die Umlagerung des Metallacyclobutadiens. Da dieser Schritt eine wesentlich geringere Energiebarriere hat, wurde dieser Übergangszustand nicht bestimmt. Des Weiteren wurde eine mögliche Intermediatsbildung nicht berücksichtigt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Energien für ausgewählte Katalysatoren angegeben.

Tabelle 1: Relative B3LYP-Energien in kcal/mol für die Metathesereaktionen ausgewählter Katalysatoren der Form $[\text{MeC}\equiv\text{ML}_2\text{L}']$ mit 2-Butin.

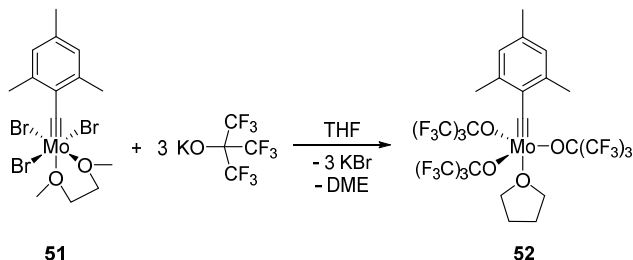
			TS			Intermediat		
Metall	L	L'	ΔE_0^\ddagger	ΔH_{298}^\ddagger	ΔG_{298}^\ddagger	ΔE_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}
A	W	OCMe_3	17.26	16.63	32.92	6.31	5.51	21.00
B	W	$\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$	8.25	7.58	23.66	-3.39	-4.36	13.19
C	Mo	$\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$	7.18	6.29	24.44	1.42	0.57	18.00
D	Mo	$\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$	15.24	14.49	30.10	5.39	4.54	19.98
E	Mo	$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$	5.14	4.28	21.98	-2.19	-3.26	15.38
F	Mo	$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$	8.55	7.82	24.08	-3.45	-4.11	11.22

ΔE_0 : relative Energie bei 0 K, ΔH_{298} : Enthalpie bei 298 K, ΔG_{298} : freie Gibbs-Energie bei 298 K; alle Werte sind relativ zu den Ausgangsstoffen Katalysator und 2-Butin angegeben.

Die berechneten Werte für die einzelnen Katalysatorsysteme stehen im Einklang mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen. Der klassische SCHROCK-Katalysator des Typs **A** weist laut Rechnungen eine relativ hohe freie Aktivierungsenergie von 32.9 kcal/mol und zeigte auch in Experimenten im Vergleich zu modernen Katalysatoren nur eine mäßige Aktivität. Katalysator **D**, der dem TAMM-System entspricht, hat dagegen eine geringere Aktivierungsbarriere, was sich in einer erhöhten Metatheseaktivität widerspiegelt. Der Austausch des elektronendonierenden NIm'Bu-Liganden gegen $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2^-$ führt zu einer weiteren Absenkung der Barriere. In praktischen Versuchen konnte durch Anwendung des Systems **C** der erste Katalysator hergestellt werden, der in der Lage war, terminale Alkine in der Metathese umzusetzen. Gleichzeitig wird anhand der leicht exothermen Enthalpien ΔH_{298} der Intermediate der Komplexe **A**, **C** und **D** deutlich, dass die Metallacyclobutadiene nicht energetisch stabilisiert und somit weiterhin reaktiv sind. Weiterhin zeigte auch der Wolfram-Katalysator $[\text{BuC}\equiv\text{W}(\text{NPCy}_3)\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_2]$ (Cy = Cyclohexyl), der dem Typ **B** entspricht, trotz der leicht negativen Enthalpie ΔH_{298} des Metallacyclobutadiens eine gute katalytische Aktivität.^[71] Im Vergleich zum erwiesenermaßen hochaktiven Molybdänkatalysator des Typs **C** besitzen auch die bis heute nicht realisierten Verbindungen **E** und **F** ähnlich niedrige Aktivierungsenergien. Sie scheinen demnach potentiell aktive Katalysatoren für die Alkinmetathese zu sein. Aus diesem Grund war es Ziel dieser Arbeit, die theoretisch aktiven Molybdänverbindungen herzustellen und auf ihre tatsächliche Reaktivität zu testen. Auch die Erschließung der Einsatzgebiete dieser Katalysatorsysteme gehörte zu den Aufgaben.

2.3.3 Darstellung des *Tris(nonafluoro-tert-butoxy)-Komplexes*

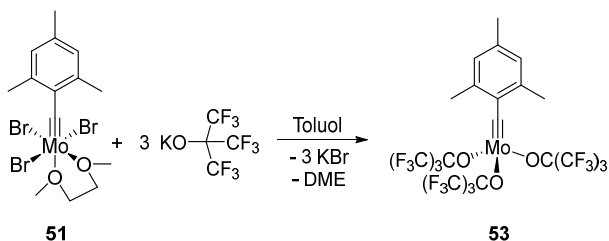
Um die berechnete Aktivität des Molybdän-Komplexes **E** experimentell zu überprüfen, musste er zunächst synthetisch zugänglich gemacht werden. Von B. HABERLAG wurde bereits die Umsetzung des Tribromomesitylidin-Komplexes **51** mit $\text{KOC}(\text{CF}_3)_3$ in THF beschrieben.^[70] Hierbei wurde das THF-Addukt **52** erhalten, das sich als inaktiv in der Metathese herausstellte. Aus diesem Grund sollte die Synthese des lösungsmittelfreien Komplexes angestrebt werden. Zunächst wurde das THF-Addukt **52** nach bekannter Route synthetisiert (Schema 37). Der Tribromo-Komplex **51** wurde hierfür vorgelegt und mit einer Suspension aus $\text{KOC}(\text{CF}_3)_3$ in THF versetzt. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan wurde **52** als hellgrüner Feststoff erhalten. Das Produkt wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert, wobei aufgrund der geringen Löslichkeit kein ausreichend aufgelöstes ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden konnte.



Schema 37: Bekannte Synthese des THF-stabilisierten Mesitylidin-Komplexes **52**.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den charakteristischen Signalen für die Protonen der Mesityleinheit noch zwei weitere Resonanzen bei $\delta = 1.21$ und 3.72 ppm erhalten, die einem koordinierten THF-Molekül zugeordnet werden können. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei $\delta = -72.3$ ppm erhalten, was auf eine C_{3v} -Symmetrie schließen lässt. Im Folgenden wurde angestrebt, das koordinierte Lösungsmittel vom Komplex zu entfernen. Dies sollte durch mehrmaliges Lösen des Komplexes **52** und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum geschehen. Sowohl für Pentan als auch für Toluol stellte sich dieser Ansatz als erfolglos heraus. Erhöhte Temperaturen konnten aufgrund der beschriebenen Empfindlichkeit nicht eingesetzt werden.

Da ein zunächst koordiniertes Lösungsmittelmolekül scheinbar schwierig zu entfernen ist, wurde als nächstes ein THF-freier Ansatz gewählt, obwohl $\text{KOC}(\text{CF}_3)_3$ vor allem in THF gut löslich ist. Der Tribromo-Komplex **51** und der Ligand wurden in Toluol suspendiert und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt (Schema 38). Nach Extraktion des Rückstandes mit Pentan und Filtration der gesammelten Extrakte wurde ein roter Feststoff aus einer gesättigten Pentanlösung bei -35°C auskristallisiert.



Schema 38: Synthese des lösungsmittelfreien Mesitylidin-Komplexes **53**.

NMR-spektroskopische Untersuchungen des kristallinen Feststoffs bestätigen die Koordination der Nonafluoro-*tert*-butoxid-Liganden. Im ^1H -NMR-Spektrum werden ausschließlich die charakteristischen Signale der Methylgruppen und der CH-Protonen

des Mesitylrests erhalten. Im Vergleich zu **51** sind die Signale der Protonen leicht hochfeldverschoben. Die Signale der Methylgruppen werden bei $\delta = 2.50$ und 2.33 ppm detektiert und die der *meta*-CH-Protonen bei $\delta = 6.78$ ppm. Resonanzen eines stabilisierenden DME-Moleküls werden nicht mehr beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird wie erwartet eine Verschiebung der Resonanz des Alkyldin-Kohlenstoffs ins höhere Feld von $\delta = 340.6$ beim Tribromo-Komplex **51** zu $\delta = 332.7$ ppm sichtbar. Das Quartett für die CF_3 -Gruppen erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 120.7$ ppm mit einer $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung von 293 Hz. Das ^{19}F -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei $\delta = -73.7$ ppm auf, was darauf schließen lässt, dass der Komplex in Lösung C_{3v} -Symmetrie besitzt. Die Existenz des Komplexes **53** wurde ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten Einkristalls nachgewiesen. Die ORTEP-Darstellung von **53** ist in Abbildung 7 dargestellt.

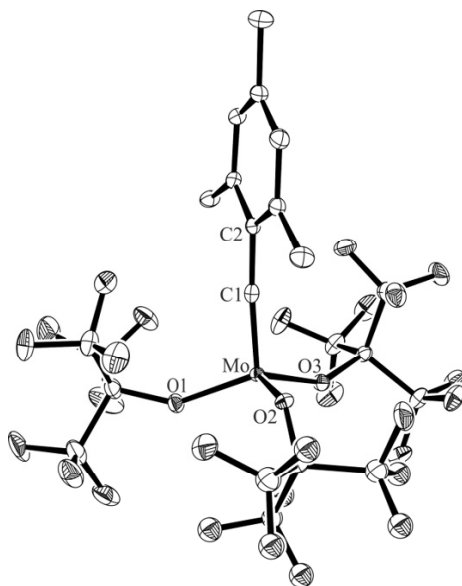


Abbildung 7: Darstellung der Molekülstruktur von **53** ohne Wasserstoffatome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mo-C1 1.7429(16), Mo-O1 1.9068(11), Mo-O2 1.9307(11), Mo-O3 1.9008(11); O1-Mo-O 113.03(5), O2-Mo-O3 114.35(5), O1-Mo-O3 116.58(6), C1-Mo-O1 116.15(6), C1-Mo-O2 96.18(6), C1-Mo-O3 107.99(6), C2-C1-Mo 173.86(13).

Für den Molybdän-Komplex, der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert, ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Geometrie. Die Winkel der Liganden um das Molybdänatom variieren von $96.18(6)$ bis $116.58(6)^\circ$ und weichen somit vom idealen Tetraederwinkel von 109.5° ab. Die $\text{Mo}=\text{C}$ -Bindungslänge von $1.7429(16)$ Å liegt im

Bereich vergleichbarer Alkylidin-Komplexe und die C2-C1-Mo-Bindungsachse ist mit $173.86(13)^\circ$ annähernd linear.^[6]

2.3.4 Studien zur Aktivität des *Tris(nonafluoro-tert-butoxy)-Molybdän-Komplexes*

Wie in Tabelle 1 dargestellt, ergibt sich für den Nonafluoro-*tert*-butoxy-Molybdän-Komplex **E** eine theoretische Aktivierungsenergie von 21.98 kcal/mol für den Übergangszustand. Sie sollte somit sogar noch unterhalb der Aktivierungsbarriere des erwiesenermaßen hoch aktiven Katalysators $[\text{MesC}\equiv\text{Mo}\{\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2\}_3]$ **33** liegen. Um die theoretischen Werte experimentell zu bestätigen, wurde zunächst die Aktivität von **53** am 3-Pentinylother **40** überprüft. Das Substrat und 1 mol% **53** wurden in Anwesenheit von Molekularsieb in Toluol gerührt und dem Reaktionsgemisch wurden in bestimmten Zeitabständen Proben für die gaschromatographische Bestimmung des Umsatzes entnommen. Das resultierende Umsatz-Zeit-Diagramm des Substrats ist in Abbildung 8 dargestellt.

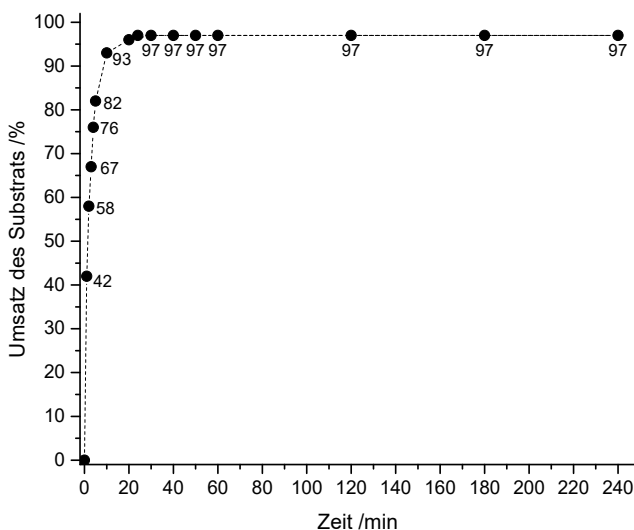


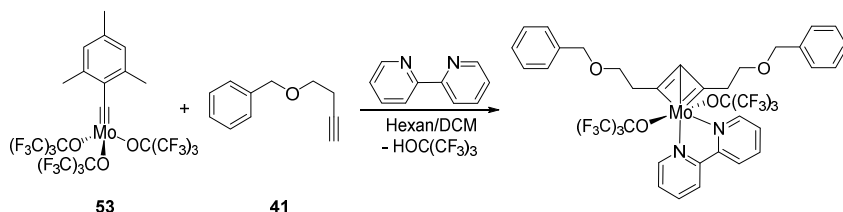
Abbildung 8: Umsatz-Zeit-Diagramm des Substrats **40** mit Katalysator **53** (1 mol%) bei Raumtemperatur und Anwesenheit von Molekularsieb 5 Å.

In Abbildung 8 wird deutlich, dass die Substratkonzentration in den ersten Minuten weniger schnell abnahm als beim *Tris*(hexafluoro-*tert*-butoxy)-Katalysator **33**. Nichtsdestotrotz wurden nach 10 Minuten schon über 90% des Eduktes umgesetzt. Der Umsatz des Alkins ist allgemein etwas geringer als bei **33**. Dies könnte an der erhöhten

Elektrophilie des Metalls durch die perfluorierten Alkoxide und der damit einhergehenden leichten Stabilisierung des Metallacyclobutadiens von -3.26 kcal/mol liegen.

Die gaschromatographische Untersuchung der Metathese mit **53** zeigte für die terminalen Alkine im Fall vom 3-Butinylether **41** nur einen Umsatz der Ausgangsverbindung von 10% und für den Alkinylester **43** keinen Umsatz. Eine erhöhte Katalysatorkonzentration von 2 mol% führte ebenfalls nicht zu einer Umsatzzunahme. Der Nonafluoro-*tert*-butoxy-Katalysator eignet sich demnach nicht für die Metathese terminaler Alkine.

Wie in Abschnitt 1.3.4 beschrieben, kommt es bei Katalysatoren, die ungeeignet für die terminale Alkinmetathese sind, zur Bildung von Deprotiometallacyclobutadienen. Aus diesem Grund sollte versucht werden, das Intermediat der Deaktivierung von Katalysator **53** mit einem terminalen Alkin zu isolieren. Deprotonierte Metallacyclen konnten in der Vergangenheit mehrfach durch Donorliganden abgefangen werden. Daher wurde Katalysator **53** mit dem terminalen Substrat **41** und dem Donorliganden 2,2'-Bipyridin (bipy) versetzt (Schema 39). Bei der Zugabe von 2,2'-Bipyridin kam es sofort zu einer Verfärbung des Reaktionsgemisches von dunkelrot zu violett.



Schema 39: Angestrebte Isolierung des Deprotiometallacyclobutadiens.

Nach Kühlen der Hexan-DCM-Lösung auf -35 °C wurden nach mehreren Tagen violette Kristalle erhalten, die für eine röntgenographische Untersuchung geeignet waren. Hierbei stellte sich heraus, dass es sich bei der auskristallisierten Verbindung um den durch 2,2'-Bipyridin stabilisierten Katalysator **53** handelt, dessen Kristallstruktur in Abbildung 9 dargestellt ist.

Für den Molybdän-Komplex **53(bipy)**, der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert, ergibt sich eine annähernd oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum. Die Alkoxidliganden sind meridional (mer) angeordnet und die Stickstoffatome des 2,2'-Bipyridins haben Abstände zum Molybdänatom von 2.2248(11) bzw. 2.3701(11) Å. Die $\text{Mo}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge ist mit 1.7703(13) Å etwas länger als im donorfreien Komplex **53** und auch die Alkoxidliganden haben einen größeren Abstand zum Metall.

Die in Schema 40 dargestellte Reaktion wurde mit 2 mol% **53** in DCM bei Raumtemperatur durchgeführt und die Zunahme des Substratverbrauchs wurde gaschromatographisch verfolgt. Für Diinmetathesen dieser Art hat sich in der Vergangenheit die Katalysatormenge von 2 mol% bewährt, weswegen sie auch für dieses Experiment gewählt wurde.^[59] Entgegen der Erwartung wurde neben dem Kreuzprodukt $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$ noch eine Reihe unterschiedlicher Produkte im Gaschromatographen detektiert. Durch Gaschromatographie mit anschließender Massenspektrometrie (GC/MS) konnten die Signale den einzelnen Verbindungen zugeordnet werden. Schon nach kurzer Zeit waren große Mengen der eingesetzten Substrate hauptsächlich zum Monoin $\text{PhC}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$, dem Kreuzprodukt $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$ und dem Triin $^n\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$ umgesetzt worden. Die Verläufe der Substratumsätze ist in Abbildung 10 dargestellt. Nach zwei Minuten waren schon 80% des Dodecadiins **55** verbraucht und ab diesem Zeitpunkt wurde für dieses Substrat keine weitere Zunahme des Umsatzes mehr erfasst. Das Diphenyldiin **54** wurde dagegen etwas langsamer umgesetzt. Nach 20 Minuten und einem 88%igem Umsatz konnte jedoch auch bei dem Substrat **54** keine Umsatzzunahme mehr beobachtet werden. Zu diesem Zeitpunkt enthielt das Produktgemisch große Mengen des Triins $^n\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$ und sogar des Tetrains $^n\text{BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu}$. Auch nach 24 Stunden wurde keine zusätzliche Änderung der Substratmengen vernommen.

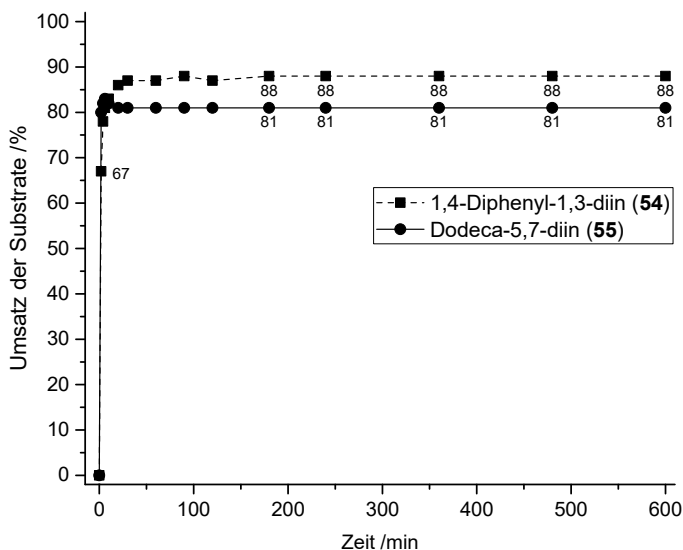
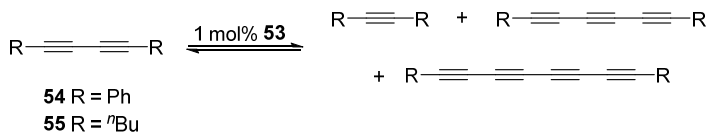


Abbildung 10: Umsatz-Zeit-Diagramm der Kreuzmetathese der Substrate **54** und **55** mit Katalysator **53** (2 mol%) bei Raumtemperatur in DCM.

Da sich am Katalysator **53** Diene scheinbar zu einem großen Anteil zu Triinen umsetzen, sollte im Folgenden die Selbstmetathese symmetrischer Substrate untersucht werden. Es wurde vermutet, dass das Substrat selektiv zum Triin und Monoin umgesetzt wird. Zunächst wurde das schon zuvor verwendete Diphenyldiin **54** mit 1 mol% **53** in DCM umgesetzt und der Verlauf der Reaktion gaschromatographisch verfolgt (Schema 41).



Schema 41: Metathese von **54** (R = Ph) bzw. **55** (R = ''Bu), 0.25 mmol Substrat, 1 mol% **53**, 7 mL DCM.

Wie in Abbildung 11 dargestellt konnte schon nach einer halben Minute ein geringer Umsatz des Substrats **54** zu Tolan und dem Triin $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ verzeichnet werden. Ab etwa zwei Minuten wurde die Bildung des Tetrains $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ detektiert. In den ersten zwanzig Minuten stieg der Umsatz stetig an und nach etwa 30 Minuten konnte keine weitere Abnahme der Substratkonzentration verzeichnet werden. Der Gesamtumsatz lag nach einer Stunde bei 72% und auch 24 Stunden nach Katalysatorzugabe wurde keine weitere Konzentrationsänderung beobachtet.

Wie aus Abbildung 10 entnommen werden kann, wurde auch das aliphatische Dodecadiin **55** in der Kreuzmetathese am Katalysator **53** umgesetzt. Aus diesem Grund wurde das symmetrische Substrat **55** ebenfalls in der Selbstmetathese getestet werden. Es wurde unter den in Schema 41 beschriebenen Bedingungen mit 1 mol% des Katalysators umgesetzt.

Wie in Abbildung 12 dargestellt ergab sich aus den gaschromatographischen Untersuchungen eine noch raschere Initiierung für **55** als für **54**. Schon in der ersten Probe, die nach einer halben Minute entnommen wurde, wurden kleine Mengen des Tetrains $\text{''BuC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C''Bu}$ detektiert. Es fand bereits nach drei Minuten keine weitere Zunahme des Substratverbrauchs mehr statt und insgesamt wurden auch nach 24 Stunden lediglich 60% der zu Anfang eingesetzten Substratmenge in der Reaktion umgesetzt.

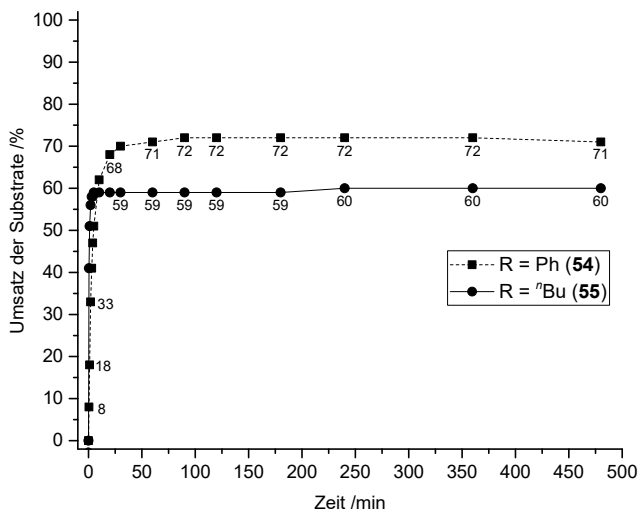
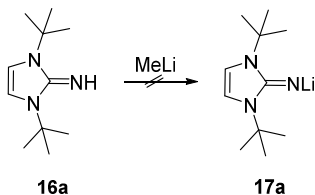


Abbildung 11: Umsatz-Zeit-Diagramme für die Metathesen von **54** (R = Ph, schwarz) bzw. **42** (R = nBu, rot) mit Katalysator **53** (1 mol%) bei Raumtemperatur in DCM.

2.3.5 Koordination elektronendonierender Liganden ans Nonafluoro-tert-butoxy-System

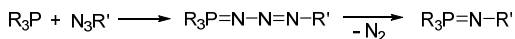
Neben dem Tris(nonafluoro-tert-butoxy)-Komplex **53** war auch die Synthese eines Komplexes des Typs **F** aus Tabelle 1 im Fokus dieser Arbeit. Die in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Komplexe **52** und **53** stellen gute Ausgangsverbindungen für Komplexe mit einer „Push-Pull“-Situation am Metall dar. In der Vergangenheit hat sich der Imidazolin-2-iminato-Ligand, dessen Herstellung mehrfach von M. TAMM et al. in der Literatur beschrieben wurde, als geeigneter Elektronendonator erwiesen.^[29,30] Für die Darstellung wurde das frisch sublimierte Imin **16a** in Hexan vorgelegt, bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Methylolithium (MeLi) in Diethylether versetzt und einige Stunden gerührt (Schema 42). Der entstandene leicht gelbe Feststoff wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die lithiierte Spezies **17a** nicht erzeugt wurde. Es werden im ^1H -NMR-Spektrum Singulett bei $\delta = 5.92$, 4.56 und 1.40 ppm detektiert, die eindeutig dem Edukt zugeordnet werden können.^[30] Darüber hinaus weist das Spektrum Multipletts in den Bereichen $\delta = 6.29\text{--}6.11$ und $1.75\text{--}1.44$ ppm auf. In den Bereichen des Spektrums, in denen die Multipletts detektiert werden, treten laut Literatur auch die Signale des gewünschten Produktes auf, weswegen eine Produktbildung nicht eindeutig nachgewiesen werden kann.^[30] Um das Lithiumsalz **17a** zu erhalten, wurden im Folgenden die Reaktionsbedingungen verändert.



Schema 42: Fehlgeschlagene Lithiierung des Imins **16a**.

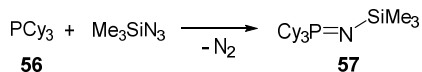
Zunächst wurde die verwendete Menge an frischem Methyllithium variiert. Sowohl ein leichter Unterschuss als auch ein 1.2-facher Überschuss hatten jedoch keinen Einfluss auf die Produktbildung. Die Variation der Temperatur bei der Zugabe von Methyllithium und während der Reaktion führte ebenfalls nicht zum Ziel. Schließlich wurde als Lithierungsreagenz *n*-BuLi eingesetzt, wobei das Ergebnis unverändert blieb. Weiterhin konnte das Fehlschlagen dieser literaturbekannten Synthese durch mögliche Wasserspuren im Lösungsmittel ausgeschlossen werden, in dem die Reaktion in Hexan durchgeführt wurde, das zuvor über Natrium getrocknet wurde. Des Weiteren wurden speziell für diese Synthese silylierte Glasgeräte verwendet, um einen Einfluss durch Protonen auf Oberfläche des Glases zu vermeiden.

Da alle beschriebenen Modifikationen der Synthese des Imidazolin-2-iminatos **17a** erfolglos blieben, wurde der Fokus auf den Phosphoraniminatoliganden verlagert, der ähnliche Donoreigenschaften aufweist und laut Rechnungen auch zu einem potentiell aktiven Katalysator führen könnte. Phosphanliganden der Form $R^1R^2R^3P$ gehören zu den am weitesten verbreiteten Liganden in der Organometallchemie.^[72] Durch ihr variables Substitutionsmuster und ihre veränderbare Struktur stellen sie wandelbare Liganden dar, die sie für Übergangsmetall-katalysierte Transformationen wie die C,C-Bindungsknüpfung geeignet machen.^[73] Das Iminatoderivat $R^1R^2R^3PN^-$ koordiniert ebenfalls sowohl an Hauptgruppenelemente als auch an Übergangsmetalle und seltene Erden.^[74] Zwischen R_3P^- , Imidazolin-2-iminato und Cp^- besteht eine Isobalbeziehung, wodurch sich die Bindungscharakteristika der Liganden sehr ähneln.^[75] Um die Eigenschaften des Phosphoraniminatoliganden auf Katalysatoren der Alkinmetathese näher untersuchen zu können, musste zunächst die Synthese ausgehend von Tricyclohexylphosphan (PCy_3) erfolgen. Werden Phosphane organischen Aziden ausgesetzt, reagieren sie unter Abspaltung von Stickstoff zu Phosphazenen.^[76,77] Diese Reaktion wurde 1919 von H. STAUDINGER entdeckt und nach diesem benannt (Schema 43).^[77]



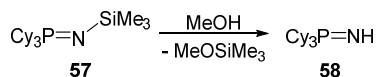
Schema 43: Allgemeines Reaktionsschema der STAUDINGER-Reaktion.

Tricyclohexylphosphan **56** wurde nach literaturbekannter Methode in der Schmelze mit TMS-Azid versetzt und fünf Stunden bei 140 °C gerührt (Schema 44).^[78] Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten im Vakuum wurde das *N*-silylierte Phosphoranimin **57** als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 94% erhalten. Die für die Protonen der Schutzgruppe charakteristischen Resonanzen werden im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 0.44$ ppm detektiert.



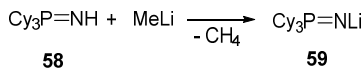
Schema 44: Reaktion zum *N*-silylierten Phosphoranimin **57**.

Als nächstes erfolgte die Entfernung der Silylschutzgruppe mit Hilfe von Methanol. **57** wurde hierfür analog zur Entschützung des *N*-silylierten 2-Iminoimidazolins **15** ohne weitere Zusätze von Säure oder Base vier Stunden bei Raumtemperatur in Methanol gerührt (Schema 45).^[30] Anschließend wurde das Lösungsmittel und das Nebenprodukt Me₃SiOMe im Hochvakuum entfernt und das Phosphoranimin **58** als weißes Pulver mit einer Ausbeute von 72% erhalten. Im ³¹P-NMR-Spektrum wurde die Entschützung durch Verschiebung der Phosphorresonanz von $\delta = 17.6$ zu 40.1 ppm und Verschwinden des Signals für die Protonen der TMS-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum belegt.



Schema 45: Entschützung des *N*-silylierten Phosphoranimins **57** mit Hilfe von Methanol.

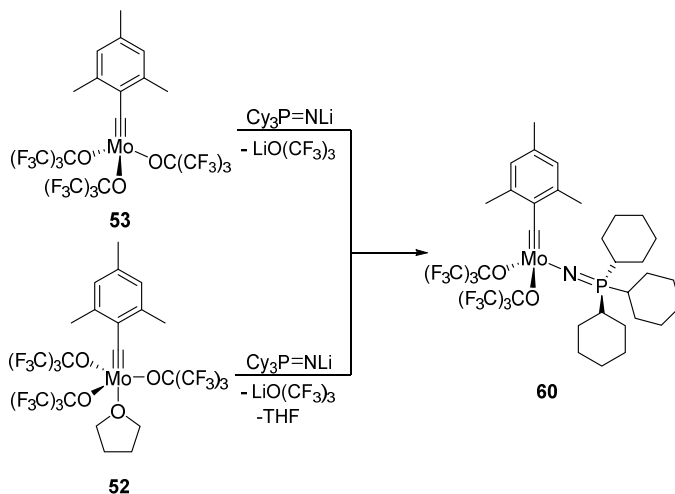
Die Umsetzung von **58** mit einem Äquivalent Methyllithium in Diethylether bei Raumtemperatur führte wie in Schema 46 dargestellt zur lithiierten Spezies **59** in annähernd quantitativen Ausbeuten. Im ¹H-NMR-Spektrum wird die Deprotonierung deutlich, da ausschließlich die Signale der Cyclohexylgruppen detektiert werden.



Schema 46: Synthese des lithiierten Phosphoraniminats **59**.

Für den Ligandenaustausch mit **59** wurden als Ausgangsverbindungen sowohl das THF-Addukt **52** als auch der THF freie Komplex **53** überprüft (Schema 47). Dazu wurden die Metallkomplexe jeweils in Toluol vorgelegt und mit in Toluol suspendiertem Lithiumsalz **59** versetzt. Die Reaktionsgemische wurden 14 Stunden bei Raum-

temperatur gerührt, wobei sich in beiden Fällen eine rote Suspension bildete. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und über eine Fritte filtriert. Durch Kühlen der gesättigten Diethyletherlösungen auf $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden jeweils feine, rote Kristalle erhalten.



Schema 47: Mögliche Ligandenaustauschreaktionen.

In NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigte sich, dass es sich bei beiden Reaktionsprodukten um die gleiche Verbindung handelt. Im ^1H -NMR-Spektrum wird im Resonanzbereich von $\delta = 1.99\text{--}0.99\text{ ppm}$ ein Multiplett erhalten, das den 33 Protonen der Cyclohexylgruppen zugeordnet werden kann. Im Fall des THF-Adduktes **52** verschwinden außerdem die Signale der Protonen des THF-Liganden. Die erfolgreiche Substitution der Liganden zeigt sich auch im ^{19}F -NMR-Spektrum, in dem das Signal für die CF_3 -Gruppen im Vergleich zu den beiden Edukten verschoben ist. Gleichzeitig findet eine Verschiebung des Phosphorsignals von $\delta = 37.7\text{ ppm}$ im freien Liganden **59** zu $\delta = 49.0\text{ ppm}$ im Produkt **60** statt. Ein ausreichend aufgelöstes ^{13}C -NMR-Spektrum konnte aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes in organischen Lösungsmitteln bis jetzt nicht erhalten werden.

Ein geeigneter Einkristall von **60** wurde außerdem röntgenographisch untersucht. Die daraus resultierende Molekülstruktur bestätigt eindeutig den Austausch eines Alkoxid- gegen einen Phosphoraminate-Liganden. Die Molekülstruktur ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

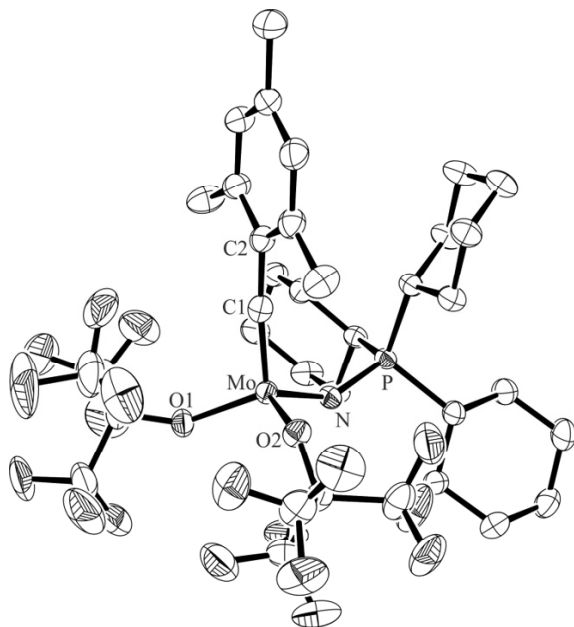


Abbildung 12: Darstellung der Molekülstruktur von **60** ohne Wasserstoffatome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mo-C1 1.760(2), Mo-O1 1.9628(14), Mo-O2 1.9815(14), Mo-N 1.8367(16), N-P 1.6186(16); O1-Mo-O2 117.27(6), N-Mo-O1 110.33(6), N-Mo-O2 111.92(6), C1-Mo-O1 110.36(8), C1-Mo-O2 97.58(7), C1-Mo-N 108.45(8), C2-C1-Mo 173.63(16), Mo-N-P 114.98(10).

Auch für diesen Komplex, der in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert, ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Liganden um das Molybdänatom. Die Winkel der Liganden um das Metallzentrum liegen im Bereich von 97.58(7) bis 117.27(6)°. Die Mo≡C-Bindungslänge ist mit 1.760(2) Å länger als im Tris(nonafluoro-*tert*-butoxy)-Komplex **53** und die C2-C1-Mo-Bindungsachse ist annähernd linear (173.63(16)°). Der Mo-N-Abstand ist mit 1.8367(16) Å vergleichbar mit dem Abstand vom Imidazolin-2-iminato-Liganden zum Molybdän im Komplex [MesC≡Mo(NIm^tBu){OCMe(CF₃)₂}]₂, der 1.8494(12) Å beträgt.^[31] Dies zeigt, dass der Phosphoraniminato- und der Imidazolin-2-iminato-Ligand ähnlich stark mit dem Metall wechselwirken. Der kurze Mo-N-Abstand deutet außerdem auf einen Doppelbindungscharakter dieser Bindung hin.^[74] Der Mo-N-P-Winkel beträgt 114.98(10)° und ist damit deutlich spitzer als der Winkel im vergleichbaren [^tBuC≡W(NPCy₃){OCMe(CF₃)₂}]₂-Komplex von X. WU, bei dem der W-N-P-Winkel 153.21(12)° beträgt.^[71]

Katalytische Metathese von Alkinen

Entwicklung neuer Katalysatoren

Ehrhorn, H.

2017, X, 70 S. 12 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-17242-8